

10/527514

PCT/JP03/11541

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

10.09.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日      2 0 0 2 年   9 月 1 0 日  
Date of Application:

出 願 番 号      特 願 2 0 0 2 - 2 6 3 7 5 5  
Application Number:  
[ST. 10/C]:      [ J P 2 0 0 2 - 2 6 3 7 5 5 ]

REC'D 30 OCT 2003

WIPO

PCT

出 願 人      東レ株式会社  
Applicant(s):

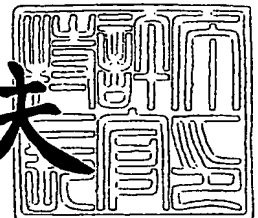
PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 1 0 月 1 7 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 21E27550-A

【提出日】 平成14年 9月10日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08J 5/18

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

【氏名】 田中 裕之

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

【氏名】 田中 邦政

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

【氏名】 松井 良輔

【特許出願人】

【識別番号】 000003159

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

【氏名又は名称】 東レ株式会社

【代表者】 榊原 定征

【電話番号】 03-3245-5648

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005186

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 二軸配向積層ポリエステルフィルム

【特許請求の範囲】

【請求項1】 融点が245～265℃である芳香族ポリエステルを主成分とする層（A層）と、芳香族ポリエステルを90～99.8重量%、ガラス転移温度が20℃以下である熱可塑性樹脂を0.2～10.0重量%含有し、融点が215～260℃である混合熱可塑性樹脂からなる層（B層）が交互に5層以上積層されてなる特徴とする二軸配向積層ポリエステルフィルム。

【請求項2】 該A層と該B層が、交互に9層以上積層されてなり、各層の平均厚さが0.02～0.5μmであることを特徴とする請求項1に記載の二軸配向積層ポリエステルフィルム。

【請求項3】 該A層を構成する芳香族ポリエステルが、繰返し単位の70～95モル%がエチレンテレフタレート単位、5～30モル%がテトラメチレンテレフタレート単位からなり、該エチレンテレフタレート単位と該テトラメチレンテレフタレート単位の合計量が90モル%以上である請求項1または2に記載の二軸配向積層ポリエステルフィルム。

【請求項4】 該B層を構成する混合熱可塑性樹脂が、繰返し単位の20～90モル%がエチレンテレフタレート単位、10～80モル%がテトラメチレンテレフタレート単位からなり、該エチレンテレフタレート単位と該テトラメチレンテレフタレート単位の合計量が90モル%以上である芳香族ポリエステルと、ガラス転移温度が30℃以下である熱可塑性樹脂を0.2～10.0重量%含有する混合熱可塑性樹脂との混合物であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の二軸配向積層ポリエステルフィルム。

【請求項5】 該A層の積層厚さの合計値 $\Sigma T_a$ と、B層の積層厚さの合計値 $\Sigma T_b$ の比率（ $\Sigma T_a / \Sigma T_b$ ）が1～10であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の二軸配向積層ポリエステルフィルム。

【請求項6】 該A層を構成するポリエステルの融点と、該B層を構成する混合樹脂の融点の差が10℃以下であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の二軸配向積層ポリエステルフィルム。

【請求項 7】 該 A 層が最外層を形成することを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の二軸配向積層ポリエステルフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、耐熱性、機械強度に優れ、かつ耐衝撃性及び耐屈曲性に優れた二軸配向積層ポリエステルフィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリエステルフィルム、特にポリエチレンテレフタレートを主成分とするポリエステルフィルムは、優れた機械的特性、熱的特性、電気的特性、表面特性、光学特性、また、耐熱性、耐薬品性などの性質を利用して、磁気記録媒体用、工業材料用、包装用など種々の用途に幅広く用いられている。しかしながら、包装材料などで特に求められる耐衝撃性、耐屈曲ピンホール性に劣るため、このような用途においてはナイロン二軸延伸フィルムが多く使用されている。一方、ナイロンフィルムにも吸湿率および湿度膨張係数が大きく、保存時や加工時の取り扱いに注意を要し、蒸着加工が困難である。また、耐熱性や印刷適性、腰の強さ、寸法安定性を補うため、ポリエステルフィルムと貼り合わせた形態で用いられる場合が多い。

【0003】

また、ポリエステルフィルム単体での耐衝撃性、耐屈曲ピンホール性を与える方法として、ポリエチレンテレフタレートにダイマー酸などの長鎖脂肪族ジカルボン酸等の成分を共重合することによって柔軟性ポリエステルフィルムを得る方法（特許文献 1 参照）や、変性ポリブチレンテレフタレートとポリエチレンテレフタレートを配合し柔軟性ポリエステルフィルムを得る方法（特許文献 2 参照）が提案されているが、このような柔軟フィルムでは弾性率が大きいという PET フィルム本来の長所が損なわれ、高価な共重合成分を使用するためコストが高くなりやすいばかりではなく、耐熱性が低く、粘着しやすいため製膜工程や加工工程で巻き付きなどのトラブルが起りやすいという問題があった。

## 【0004】

## 【特許文献1】

特開平6-79776号公報（第2頁、請求項1～7）

## 【0005】

## 【特許文献2】

特開2001-11213号公報（第2頁、請求項1～8）

## 【0006】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、かかる従来技術の問題点に鑑み、機械強度、耐熱性を損なうことなく耐衝撃性、耐屈曲ピンホール性に優れた二軸配向ポリエステルフィルムを提供せんとするものである。

## 【0007】

## 【課題を解決するための手段】

本発明は、かかる課題を解決するために、次のような手段を採用するものである。すなわち、本発明の二軸配向積層ポリエステルフィルムは、融点が245～265℃である芳香族ポリエステルを主成分とする層（A層）と、芳香族ポリエステルを90～99.8重量%、ガラス転移温度が20℃以下である熱可塑性樹脂を0.2～10.0重量%含有し、融点が215～260℃である混合熱可塑性樹脂からなる層（B層）が交互に5層以上積層されてなることを特徴とするものである。

## 【0008】

## 【発明の実施の形態】

本発明の二軸配向積層ポリエステルフィルムのA層及びB層に用いられる芳香族ポリエステルは、テレフタル酸、イソフタル酸およびナフタレンジカルボン酸から選ばれる少なくとも1種の芳香族ジカルボン酸と、エチレグリコール、1,3-プロパンジオールおよび1,4-ブタンジオールから選ばれる少なくとも1種の脂肪族アルコールとからなる芳香族ポリエステルである。

## 【0009】

該A層に用いる芳香族ポリエステルは、耐熱性が高く機械強度の大きなフィル

ムを得るために、融点が245～265℃、好ましくは248～255℃である必要がある。上記のような組み合わせの芳香族ポリエステルでは、一般に融点が265℃を超える芳香族ポリエステルを得ることは困難であり、融点が245℃より低くなると、積層フィルムの耐熱性や機械強度が低下してしまうため用いることができない。また、該B層に用いる混合熱可塑性樹脂は、芳香族ポリエステルを90～99.8重量%と、ガラス転移温度20℃以下である熱可塑性樹脂を0.2～10.0重量%、好ましくは0.5～5重量%とを含有し、融点が215～260℃、好ましくは230～255℃である混合熱可塑性樹脂である必要がある。かかる混合熱可塑性樹脂中の芳香族ポリエステルが99.8重量%より多いか、ガラス転移温度が20℃以下である熱可塑性樹脂が0.2重量%より少なかったり、混合熱可塑性樹脂の融点が260℃より高い場合は、耐衝撃性、耐屈曲性が低下してしまう。また、該混合熱可塑性樹脂中の芳香族ポリエステルが90重量%より少ないか、ガラス転移温度が20℃以下である熱可塑性樹脂が10重量%より多かったり、混合熱可塑性樹脂の融点が215℃より低い場合は、耐熱性、力学強度が低下してしまうという問題が生じる。さらに、混合熱可塑性樹脂中のガラス転移温度が20℃以下である熱可塑性樹脂が10重量%より多い場合は、フィルムのヘイズが高くなって、不透明なフィルムとなりやすいという問題が生じる傾向がある。

#### 【0010】

上記のような混合熱可塑性樹脂からなるB層は、単層のフィルムとして用いた場合であっても、耐屈曲性が比較的優れたものであるが、特に上記A層と交互に5層以上、好ましくは9層以上積層することによって、耐熱性、機械強度と耐屈曲性を両立させることができ、さらに耐衝撃性、耐屈曲性を向上することができる。該B層は、該A層と比較して耐屈曲性、耐衝撃性に優れているが、該A層と交互に積層することによって、屈曲変形を受けた時の該A層の変形量を低下させ、衝撃を受けた時の衝撃吸収層として機能する。この様に耐衝撃性、耐屈曲ピンホール性は、一般に積層層数を増加することによって、屈曲変形や衝撃吸収を分散させることができるため、さらに向上させることができるが、各層の平均厚さが、好ましくは0.02～0.5  $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは0.05～0.15  $\mu\text{m}$

mであるときに特に効果が大きくなる。各層の平均厚さが $0.5\mu\text{m}$ より大きい場合は、B層単体としての耐屈曲性や耐衝撃性は十分なものの、A層の屈曲変形や衝撃吸収を分散させる効果が小さくなるため積層フィルムとしての耐衝撃性、耐屈曲ピンホール特性が低下しやすく、逆に各層の平均厚さが $0.02\mu\text{m}$ より小さい場合は薄くなりすぎるためB層単体としての耐屈曲性、耐衝撃性が低下してしまうため積層フィルムとしての耐衝撃性、耐屈曲ピンホール特性が低下しやすくなる。積層層数は5層以上、好ましくは9層以上であることが必要である。積層層数が4層以下の場合、耐衝撃性や耐屈曲ピンホール性が良好なフィルムを得ることが困難であり、また、加工工程や使用時に加熱した場合、A層とB層の寸法変化の差によってカールしたり平面性が悪化してしまうといった問題が生じる。積層層数の上限は特に限定されないが、各層の平均厚さが上記範囲内とした時に効果が大きいため、これを満たすような積層層数とすることが好ましい。例えば、フィルム全体の厚さが $10\mu\text{m}$ でA層とB層の厚さの比率が1:1の場合は、積層層数を500層より多くすると各層の平均厚さが $0.02\mu\text{m}$ より小さくなってしまい、耐衝撃性や耐屈曲ピンホール性が低下しやすくなるため好ましくない。フィルム全体の厚さは包装用フィルムの場合、好ましくは $5\sim 30\mu\text{m}$ 、特に好ましくは $10\sim 25\mu\text{m}$ であるのがよい。

#### 【0011】

本発明の二軸配向積層ポリエステルフィルムを構成するA層に用いる芳香族ポリエステルは、繰返し単位の70～95モル%がエチレンテレフタレート単位、5～30モル%がテトラメチレンテレフタレート単位からなる芳香族ポリエステルを主成分とすることが、コスト、機械特性、耐熱性と耐屈曲ピンホール性を両立することができるため特に好ましい。エチレンテレフタレート単位の含有量が70モル%より小さいか、ブチレンテレフタレート単位の含有量が30モル%より大きい場合、耐熱性、機械強度に劣った積層フィルムとなりやすく、また、エチレンテレフタレート単位の含有量が95モル%より大きい場合、ブチレンテレフタレート単位の含有量が5モル%より小さい場合、耐屈曲性が劣った積層フィルムとなりやすい。また、イソフタル酸やプロパンジオール、シクロヘキサジメタノールや長鎖脂肪酸などの共重合成分を少量用いても良いが、エチレンテレ



フタレート単位とテトラメチレンテレフタレート単位の合計量が全ポリエステル中の90モル%以上であることが好ましい。

#### 【0012】

また、本発明の二軸配向積層ポリエステルフィルムを構成するB層に用いる混合熱可塑性樹脂は、繰返し単位の好ましくは20～90モル%、さらに好ましくは50～90モル%がエチレンテレフタレート単位と、繰返し単位の好ましくは10～80モル%、さらに好ましくは10～50モル%がテトラメチレンテレフタレート単位とからなる、エチレンテレフタレート単位とテトラメチレンテレフタレート単位の合計量が90モル%以上である芳香族ポリエステルと、ガラス転移温度が30℃以下である熱可塑性樹脂とを0.2～10.0重量%含有する混合物である。かかる混合熱可塑性樹脂とした場合に、特に耐衝撃性、耐屈曲ピンホール性に優れたフィルムを得ることができる。

#### 【0013】

エチレンテレフタレート単位の含有量が90モル%より大きい、ブチレンテレフタレート単位の含有量が10モル%より小さい場合は、耐衝撃性、耐屈曲ピンホール性に劣ったフィルムとなりやすく、また、エチレンテレフタレート単位の含有量が50モル%より小さい、ブチレンテレフタレート単位の含有量が50モル%より大きい場合は、耐熱性に劣ったフィルムとなったり、該A層との熱特性の差が大きくなるために、カール発生や平面性の悪化、界面での接着性が低下するといった問題が発生しやすくなる。

#### 【0014】

本発明のフィルムの該A層および該B層には、取り扱い性、加工性を向上させるために、平均粒子径0.01～5 $\mu$ mの公知の内部粒子、無機粒子および／または有機粒子を、好ましくは0.01～3重量%、より好ましくは0.05～3重量%、さらに好ましくは0.1～3重量%、特に好ましくは0.3～3重量%含有するのがよい。

#### 【0015】

かかる内部粒子の析出方法としては公知の技術を用いることができるが、例えば、特開昭48-61556号公報、特開昭51-12860号公報、特開昭5

3-41355号公報、および特開昭54-90397号公報などに記載の技術を採用することができる。さらに、特公昭55-20496号公報や特開昭59-204617号公報などに記載の他の粒子を併用することもできる。平均粒子径を上記好ましい範囲とすると、フィルムに欠陥が生じることもない。

#### 【0016】

また、無機粒子としては、例えば、湿式および乾式シリカ、コロイダルシリカ、ケイ酸アルミ、酸化チタン、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化アルミ、マイカ、カオリン、クレーなど、有機粒子としてはスチレン、シリコーン、アクリル酸類、メタクリル酸類、ポリエステル類、ジビニル化合物などを構成成分とする粒子を使用することができる。なかでも、湿式および乾式シリカ、アルミナなどの無機粒子およびスチレン、シリコーン、アクリル酸、メタクリル酸、ポリエステル、ジビニルベンゼンなどを構成成分とする粒子を使用することが好ましい。さらに、これらの内部粒子、無機粒子および有機粒子は二種以上を併用してもよい。

#### 【0017】

本発明の二軸配向積層ポリエステルフィルムを構成する該A層の積層厚さの合計値 $\Sigma T_a$ と、該B層の積層厚さの合計値 $\Sigma T_b$ の比率( $\Sigma T_a / \Sigma T_b$ )は、好ましくは1~10、より好ましくは2~7であるのがよい。 $T_a / T_b$ が1より小さいと、耐熱性、機械強度の劣ったフィルムとなりやすく、10より大きいと、耐衝撃性、耐屈曲ピンホール性が悪くなりやすくなる。

#### 【0018】

本発明の二軸配向積層ポリエステルフィルムは、5層以上の積層フィルムであることが必要であるが、その製造方法は、ポリマーAとポリマーBを交互に配置する必要があることから、2台以上の溶融押出機を用いて、各々の押出機に該ポリマーを供給し、溶融押出を行い、Tダイ上部に設置したフィードブロックやスタティックミキサー、マルチマニホールドなどを用いて積層する方法を好ましく用いることができる。特に好ましい方法としては、ポリマーAおよびポリマーBをフィードブロックにて3層以上に積層した後、スタティックミキサーを用いて積層数を増加させ、Tダイからシート状に吐出し、金属冷却ロール上で急冷する

ことによって、未延伸シートを得る方法が採用される。この時、各層の厚みムラを低減させ、層間の接着力の大きなフィルムを得るためには、上記A層を構成するポリエステルと、該B層を構成する混合熱可塑性樹脂の融点の差が10℃以下であることが好ましい。融点差が10℃より大きいと、熔融流動時の粘度差によって各層の厚みムラが大きくなってしまったり、層間の接着力が低下し、耐衝撃性がかえって悪くなってしまいやすくなるため好ましくない。また、上記A層が最外層を形成する様に積層することが、滑り性、表面の耐熱性が良好となりやすいため好ましい。

#### 【0019】

次に、本発明の二軸配向積層ポリエステルの好ましい製造方法について、具体的に記述する。

#### 【0020】

芳香族ポリエステルの調製方法としては、例えばポリエチレンテレフタレートの場合、下記の様な方法を採用することができる。

#### 【0021】

テレフタル酸ジメチル100重量%、エチレングリコール60重量%の混合物に、テレフタル酸ジメチル量に対して酢酸マグネシウム0.09重量%、三酸化アンチモン0.03重量%を添加して、常法により加熱昇温してエステル交換反応を行う。次いで、該エステル交換反応生成物に、テレフタル酸ジメチル量に対して、リン酸85%水溶液0.020重量%を添加した後、重縮合反応層に移行する。さらに、加熱昇温しながら反応系を徐々に減圧して1mmHgの減圧下、290℃で常法により重縮合反応を行い、所望の極限粘度のポリエチレンテレフタレート樹脂を得る。粒子を添加する場合は、エチレングリコールに粒子を分散させたスラリーを用いて重合を行うことが好ましい。

#### 【0022】

また、ポリブチレンテレフタレートの製造方法としては、例えば以下のように行えばよい。テレフタル酸100重量%、1,4-ブタンジオール110重量%の混合物を窒素雰囲気下で140℃まで昇温して均一溶液とした後、テレフタル酸に対してオルトチタン酸テトラ-n-ブチル0.054重量%、モノヒドロキ

シブチルスズオキサイド 0.054 重量% を添加し、常法によりエステル化反応を行う。次いで、オルトチタン酸テトラ-n-ブチル 0.066 重量% を添加して、減圧下で重縮合反応を行い、所望の極限粘度のポリブチレンテレフタレート樹脂を得る。

#### 【0023】

なお、A層、B層に用いる芳香族ポリエステルとして、繰り返し単位としてエチレンテレフタレートとブチレンテレフタレートを有する芳香族ポリエステルを用いる場合、上記のようにして得られたポリエチレンテレフタレートとポリブチレンテレフタレートをあらかじめ二軸押出機を用いて混練しても良いが、熔融時の粘度差が大きくならないようにそれぞれのポリエステルの重合度を工夫し、製膜の押出時に樹脂チップを混合して用いることが好ましい。また、B層用混合樹脂としては、それぞれの樹脂チップを混合して用いても良いが、ガラス転移温度が20℃以下である熱可塑性樹脂の分散性の良いフィルムを得るためには、あらかじめポリエチレンテレフタレートもしくはポリブチレンテレフタレート中に低ガラス転移温度の熱可塑性樹脂を高濃度に混練して得たマスターチップを用いる方法が特に好ましい。

#### 【0024】

上記のようにして得たポリエステルを各々窒素雰囲気、真空雰囲気などで、例えば150℃5時間などの乾燥を行い、その後、個別の押出機に供給し熔融する。次いで、別々の経路にて、フィルターやギヤポンプを通じて、異物の除去、押出量の均整化を行い、フィードブロックにて、A/B/Aの3層に積層する。ついで、スタティックミキサーを用いて、幅方向に2分割し、合流させることによって5層フィルムとし、さらに目的とする層数になるように、スタティックミキサーを設け、積層数を所望の数に増加させた後、Tダイより冷却ドラム上にシート状に吐出する。

#### 【0025】

その際、例えば、ワイヤー状電極もしくはテープ状電極を使用して静電印加する方法、キャストイングドラムと押出したポリマーシート間に水膜を設けたキャスト法、キャストイングドラム温度をポリエステルのガラス転移点～（ガラス転

移点-20℃)にして押出したポリマーを粘着させる方法、もしくは、これらの方法を複数組み合わせた方法により、シート状ポリマーをキャストイングドラムに密着させ、冷却固化し、未延伸フィルムを得る。これらのキャスト法の中でも、ポリエステルを使用する場合は、生産性平面性の観点から、静電印加する方法が好ましく使用される。

#### 【0026】

また、ポリオレフィンを使用する場合には、圧空により冷却ドラムに押しつけるエアナイフ法が好ましい。かかる未延伸フィルムを用いて長手方向に延伸した後、幅方向に延伸する、あるいは、幅方向に延伸した後、長手方向に延伸する逐次二軸延伸方法、フィルムの長手方向、幅方向をほぼ同時に延伸していく同時二軸延伸方法などにより延伸を行なう。

#### 【0027】

かかる延伸方法における延伸倍率としては、それぞれの方向に、好ましくは1.6~4.2倍、さらに好ましくは1.7~4.0倍が採用される。また、延伸速度は1,000~200,000%/分であることが望ましく、延伸温度は、ポリエステルの場合、ガラス転移点~(ガラス転移点+100℃)の温度範囲であれば、任意の温度とすることができるが、好ましくは80~140℃、特に好ましくは長手方向の延伸温度を90~125℃、幅方向の延伸温度を80~130℃とするのがよい。また、延伸は各方向に対して複数回行なってもよい。

#### 【0028】

さらに二軸延伸の後にフィルムの熱処理を行なうが、この熱処理はオーブン中、加熱されたロール上など従来公知の任意の方法により行なうことができる。熱処理温度は120℃以上ポリエステルの融点以下の任意の温度とすることができるが、成形加工性、耐衝撃性の点から120~230℃の熱処理温度であることが好ましい。かかる好ましい温度であれば、耐衝撃性が良好で、一方、成形加工性が悪化することもない。成形後の耐衝撃性の点からは150~220℃であればさらに好ましく、170~210℃の範囲であればよりいっそう好ましい。また、熱処理時間は、他の特性を悪化させない範囲において任意とすることができるが、好ましくは1~60秒間行なうのがよい。さらに、熱処理はフィルムを長手

方向および／または幅方向に弛緩させて行ってもよい。さらに、インク印刷層や接着剤、蒸着層との接着力を向上させるため、少なくとも片面にコロナ処理を行ったり、コーティング層を設けることもできる。

### 【0029】

(特性の測定方法および効果の評価方法)

本発明における特性の測定方法および効果の評価方法は次のとおりである。

#### (1) 融点、ガラス転移点

セイコーインスツルメント社製のDSC (示差走査熱量計) RDC220を用いて測定した。試料5mgをDSC装置にセットし、25℃から10℃/分で300℃まで昇温した際に結晶融解に基づく吸熱ピーク温度を融点とした。ガラス転移点が0℃以下の樹脂については、-100℃から10℃/分で300℃まで昇温し、ガラス転移点を測定した。

#### (2) 層数、平均積層厚さ $T_a$ 、 $T_b$ 、厚さ比( $\Sigma T_a / \Sigma T_b$ )

四酸化ルテニウム染色を行ったフィルム断面の薄膜切片を作成し、透過型顕微鏡像から厚さ方向の層数を数えた。また、A層の平均積層厚さ $T_a$ 、B層の平均積層厚さ $T_b$ を求めるため、9層以下のフィルムの場合は全ての層について、10層以上のフィルムについてはA層およびB層それぞれ5層以上を代表層として選択し、それぞれの代表層について透過型顕微鏡像の視野を変更して10点以上の厚さを測定して平均値を求め平均積層厚さ $T_a$ 、 $T_b$ を求めた。さらに、 $T_a$ 、 $T_b$ にそれぞれA層及びB層の層数を積算して積層厚さ合計値 $\Sigma T_a$ 、 $\Sigma T_b$ を求め、厚さ比( $\Sigma T_a / \Sigma T_b$ )を求めた。

#### (3) 耐屈曲ピンホール性

ASTM F-392に準じて、297×210mmの大きさに切り出したフィルムをゲルボテスターを使用し、炭酸ガスを使用して0℃の温度雰囲気にて、500回の繰り返し屈曲試験を実施した。試験を10回行い、ピンホール個数の平均値を算出した。ピンホール個数は少ないほど好ましいが、10個以上では包装材料としての使用時に問題となりやすい。

#### (4) 落袋強度 (耐衝撃性)

三井武田ケミカル (株) 製接着剤タケラックA610と硬化剤タケネートA5

0を9:1で混合し、酢酸エチルで希釈した接着剤を用い、ドライ厚さ1 $\mu$ mとなるようにサンプル表面に塗布し、東レ合成フィルム(株)製トレファンNO ZK93Kと貼り合わせ、40℃で48時間硬化させた貼り合わせフィルムを用いた。ヒートシーラーを用いて、160℃で4方シール袋(20cm $\times$ 15cm)を作成し、2.5重量%食塩水を250g封入した。0℃の冷蔵庫で8時間保温した後、1.25mの高さから落下させ、破袋もしくは袋にピンホールが発生するまでの落下回数を1サンプルについて10回以上測定し、平均値を用いた。落袋強度が10回以下の場合、運送時の袋の破れが発生しやすくなるという問題がある。

#### (5) 機械強度(弾性率)、耐熱性(高温破断強度)

フィルム長手方向に長さ200mm、幅10mmの短冊状に切り出したサンプルを用いた。機械強度の指標となる弾性率は、JIS K-7127に規定された方法にしたがって、東洋精機製作所株式会社製の引張試験機を用いて、25℃、65%RHにて測定した。初期引張チャック間距離は100mmとし、引張速度は300mm/分とした。測定はサンプルを変更して20回行い、平均値を用いた。弾性率が3.0GPa以下の場合、工程張力での伸びや破断、袋強度低下が問題となるためフィルム厚さを厚くしたり、補強のためのフィルムと貼り合わせる必要があるなどの問題が生じる。

#### 【0030】

また、同様のサンプルを用い、恒温恒湿槽を有する東洋精機製作所株式会社製の引張試験機を用いて、120℃での破断強度を測定した。高温破断強度が100MPa以下の場合、耐熱性が問題となるため印刷、蒸着、貼り合わせなどの加工工程で高温になった場合にフィルム切れが起こるなどの問題が発生しやすくなるという問題がある。

#### 【0031】

#### 【実施例】

以下、本発明を実施例により説明する。

#### 【0032】

(ポリエステルの準備)

実施例には以下のポリエステルおよびポリエーテルエステルを使用した。

### 【0033】

#### (ポリエステル1)

テレフタル酸ジメチル100重量%、エチレングリコール60重量%の混合物に、テレフタル酸ジメチル量に対して酢酸マグネシウム0.09重量%、三酸化アンチモン0.03重量%を添加して、常法により加熱昇温してエステル交換反応を行なった。なお、エチレングリコールとしては、無粒子のエチレングリコールと一部平均2次粒子径1.1 $\mu$ mの凝集シリカ粒子のエチレングリコールスラリーを混合し、最終のポリエチレンテレフタレートポリマーの状態に凝集シリカを0.05重量%含有する様にした。次いで、該エステル交換反応生成物に、テレフタル酸ジメチル量に対して、リン酸85%水溶液0.020重量%を添加した後、重縮合反応層に移行する。次いで、加熱昇温しながら反応系を徐々に減圧して1mmHgの減圧下、290℃で常法により重縮合反応を行い、固有粘度0.70、融点255℃ののポリエチレンテレフタレート樹脂を得た。

### 【0034】

#### (ポリエステル2)

テレフタル酸100重量%、1,4-ブタンジオール110重量%の混合物を窒素雰囲気下で140℃まで昇温して均一溶液とした後、テレフタル酸に対してオルトチタン酸テトラ-n-ブチル0.054重量%、モノヒドロキシブチルスズオキサイド0.054重量%を添加し、常法によりエステル化反応を行った。次いで、オルトチタン酸テトラ-n-ブチル0.066重量%を添加して、1mmHgの減圧下で重縮合反応を行い、固有粘度0.75のポリブチレンテレフタレート樹脂を得た。こうして得られたポリエステルチップをさらに常法により固相重合を行い、融点226℃、固有粘度1.25のポリブチレンテレフタレート樹脂を得た。

### 【0035】

#### 実施例1

A層の原料として、ポリエステル1を80重量部、ポリエステル2を20重量部混合して用い、B層原料として、ポリエステル1を78重量部、ポリエステル



2を20重量部、東レデュポン（株）製ハイトレル4777（ガラス転移点-45℃）を2重量部混合して用いた。混合したポリエステルチップをそれぞれ真空乾燥した後2台の短軸押出機を用いて吐出量の比率がA層：B層＝4：1となるように熔融押出を行い、B層の両面にA層を積層するように合流させた後、分割、積層を行うスタティックミキサーを6段設けることによって合計129層とし、Tダイから20℃に冷却した金属ロール上に静電印加を行いながら吐出させ未延伸フィルムを得た。ついで該未延伸フィルムを90℃に加熱してロール／ロール間で長手方向に3.4倍延伸した。その後テンター式延伸機で幅方向に105℃で3.7倍延伸し、210℃で幅方向に3%弛緩させながら10秒間熱処理を行った後、100℃の冷却ゾーンを通過させ厚さ12μmの二軸配向積層ポリエステルフィルムを得た。

#### 【0036】

##### 実施例2

スタティックミキサーの段数を2段とし、9層フィルムとした以外は実施例1と同様にして厚さ12μmの二軸配向積層ポリエステルフィルムを得た。

#### 【0037】

##### 実施例3

スタティックミキサーの段数を1段とし、5層フィルムとした以外は実施例1と同様にして厚さ12μmの二軸配向積層ポリエステルフィルムを得た。

#### 【0038】

##### 実施例4

スタティックミキサーの段数を10段とし、2049層フィルムとした以外は実施例1と同様にして厚さ12μmの二軸配向積層ポリエステルフィルムを得た。

#### 【0039】

##### 比較例1

スタティックミキサーのを設けず、3層フィルムとした以外は実施例1と同様にして厚さ12μmの二軸配向積層ポリエステルフィルムを得た。

#### 【0040】

## 実施例 5

A層原料として、ポリエステル1を75重量部、ポリエステル2を25重量部混合して用い、B層原料として、ポリエステル1を42重量部、ポリエステル2を50重量部、東レデュポン（株）製ハイトレル4777（ガラス転移点-45℃）を8重量部混合して用い、吐出量の比率がA層：B層=2：1となるようにした以外は実施例1と同様にして厚さ12 $\mu$ mの二軸配向積層ポリエステルフィルムを得た。

【0041】

## 実施例 6

A層原料として、ポリエステル1を85重量部、ポリエステル2を15重量部混合して用い、吐出量の比率がA層：B層=4：5となるようにした以外は実施例5と同様にして厚さ12 $\mu$ mの二軸配向積層ポリエステルフィルムを得た。

【0042】

## 比較例 2

A層原料として、ポリエステル1を40重量部、ポリエステル2を60重量部混合して用い、B層原料として、ポリエステル1を30重量部、ポリエステル2を76重量部、東レデュポン（株）製ハイトレル4777（ガラス転移点-45℃）を4重量部混合して用いた以外は実施例1と同様にして厚さ12 $\mu$ mの二軸配向積層ポリエステルフィルムを得た。

【0043】

## 比較例 3

B層原料として、ポリエステル1を38重量部、ポリエステル2を50重量部、東レデュポン（株）製ハイトレル4777（ガラス転移点-45℃）を12重量部混合して用いた以外は実施例1と同様にして厚さ12 $\mu$ mの二軸配向積層ポリエステルフィルムを得た。

【0044】

## 比較例 4

B層原料として、ポリエステル1を80重量部、ポリエステル2を20重量部混合して用いた以外は実施例1と同様にして厚さ12 $\mu$ mの二軸配向積層ポリエ

ステルフィルムを得た。

【0045】

実施例、比較例のフィルム特性を表 1，2 に示す。実施例は本発明の要件を全て満たし、耐屈曲性、耐衝撃強度、機械強度、耐熱性、透明性に優れたものであったが、比較例のフィルムは要件を満たさないため特性に劣るものであった。

【0046】

【表 1】

【表1】

サンプル	全 層数	A層					B層					厚さ比 $\Sigma Ta / \Sigma Tb$
		ポリイステル 配合量 (重量%)	ポリイステル2 配合量 (重量%)	融点 (°C)	平均 厚さTa (nm)	層数	ポリイステル1 配合量 (重量%)	ポリイステル2 配合量 (重量%)	低ガラス 転移点 樹脂 <sup>1)</sup> (重量%)	融点 (°C)	平均 厚さTa (nm)	層数
実施例1	129	80	20	252	148	65	78	20	2	252	38	64
実施例2	9	80	20	252	1920	5	78	20	2	252	600	4
実施例3	5	80	20	252	3200	3	78	20	2	252	1200	2
実施例4	2049	80	20	252	9.4	1025	78	20	2	252	2.3	1024
実施例5	129	85	15	253	148	65	42	52	8	240	38	65
実施例6	129	75	25	249	148	65	42	52	8	240	38	65
比較例1	3	80	20	252	4800	2	78	20	2	252	2400	1
比較例2	129	40	60	240	148	65	78	20	2	252	38	64
比較例3	129	80	20	252	148	65	38	50	12	238	38	64
比較例4	129	80	20	252	148	65	80	20	0	252	38	64

1) 低ガラス転移点樹脂: 東レデュポン(株)ハイトレル4777 (ガラス転移点: -45°C)

【0047】

【表2】

サンプル	耐屈曲 ピンホール性 (個)	落袋強度 (回)	機械強度 (弾性率) (GPa)	耐熱性 (高温破断強度) (MPa)	ヘイズ (%)
実施例1	0	19	4.4	130	3.0
実施例2	4.0	16	4.5	132	3.0
実施例3	8.0	13	4.5	132	3.0
実施例4	3.0	11	4.2	125	3.2
実施例5	0.8	12	3.8	120	5.0
実施例6	0.4	12	3.8	120	7.0
比較例1	15	7	4.5	133	3.0
比較例2	8.0	12	2.5	65	4.0
比較例3	0.2	17	2.5	85	18.0
比較例4	4.0	7	4.5	135	3.0

【0048】

【発明の効果】

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

本発明は、機械強度、耐熱性を損なうことなく耐衝撃性、耐屈曲ピンホール性に優れた二軸配向ポリエステルフィルムを提供せんとするものである。

【解決手段】

本発明の二軸配向積層ポリエステルフィルムは、融点が245～265℃である芳香族ポリエステルを主成分とする層（A層）と、芳香族ポリエステルを90～99.8重量%、ガラス転移温度が20℃以下である熱可塑性樹脂を0.2～10.0重量%含有し、融点が215～260℃である混合熱可塑性樹脂からなる層（B層）が交互に5層以上積層されてなることを特徴とするものである。

【選択図】 なし

特願 2002-263755

出願人履歴情報

識別番号

[000003159]

- |          |                    |
|----------|--------------------|
| 1. 変更年月日 | 1990年 8月29日        |
| [変更理由]   | 新規登録               |
| 住 所      | 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号 |
| 氏 名      | 東レ株式会社             |
|          |                    |
| 2. 変更年月日 | 2002年10月25日        |
| [変更理由]   | 住所変更               |
| 住 所      | 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号 |
| 氏 名      | 東レ株式会社             |